



O Veröffentlichungsnummer: 0 498 050 A2

••	
ETIDODATOCHE	PATENTANMELDUNG
EUNUPAISURE	PAICNIANNELDUNG

1	227	Anmeldenummer:	01110602.9
(21)	: Anmeidenummer:	91119603.8

(f) Int. Cl.5 B01F 17/18, C11D 1/62

Anmeldetag: 16.11.91

© Priorität: 17.01.91 DE 4101251

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.08.92 Patentblatt 92/33

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE ES FR GB IT LI NL Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20 W-4370 Marl 1(DE)

(2) Erfinder: Lüders, Harald, Dr. Frankensteiner Strasse 58 a W-6100 Darmstadt-Eberstadt(DE) Erfinder: Kosswig, Kurt, Dr. **Hoechster Strasse 10** W-4370 Marl(DE)

> Erfinder: Steinhardt, Hauke Horsthauserstrasse 3 W-4690 Herne 1(DE)

Fettsäureester des N-Methyl-N,N,N,-trihydroxyethyl-ammonium-methylsulfat enthaltende wässrige Emulsionen.

Wäßrige Emulsion, die Fettsäureester des N-Methyl-N.N.N-trihydroxyethyl-ammoniummethylsulfates als kationische Tenside enthalten. eignen sich als Wäscheweichspülmittel. Diese Textilweichmacheremulsionen sind aber mit dem Nachteil behaftet, daß hochkonzentrierte Emulsionen nur mittels Dispergatoren handhabbar sind. Es wird daher eine lagerstabile, wäßrige Emulsion des Fettsäureesters des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethyl-ammoniu m-methylsulfates vorgeschlagen, die bei Viskositäten unter 100 mPa*s bei 25 °C eine Wirkstoffkonzentration von mehr als 15 % aufweist; diese Emulsion ist ohne zusätzlichen Emulgator anwendbar.

Die erfindungsgemäße Emulsion welst guatäre Ammoniumverbindungen mit im Mittel 1,1 bis 1,7 Fettsäurereste auf.

10

20

25

35

40

45

50

55

Die Erfindung betrifft wäßrige Emulsionen, die Fettsäureester des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethylammonium-methylsulfats enthalten.

Fettsäureester des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethyl-ammonium-methylsulfats sind kationische Tenside. Die Herstellung dieser Ester kann nach verschiedenen literaturbekannten Verfahren erfolgen.

US-3 915 876 beschreibt ein Syntheseverfahren für N-Methyl-N,N-di-(β -C₁₄-C₁₈-acyloxyethyl)-N-β-hydroxyethyl-ammonium-methylsulfat ausgehend von Triethanolamin und Fettsäuremethylestern im Molverhältnis 1 : 2 durch Umesterung in Gegenwart von Natriummethylat als Katalysator unter milden Bedingungen und die anschließende Quaternisierung mit Dimethylsulfat. Es werden besonders hellfarbige Produkte erhalten.

DE-37 10 064 beinhaltet die Umsetzung von Glycerintristearat mit Triethanolamin. Bei dieser Umesterung fällt ein Produktgemisch aus etwa 50 % Triethanolaminstearaten und 50 % Glycerinstearaten sowie freiem Glycerin an. Nach seiner Quaternisierung mit Methylchlorid liegt eine Mischung aus kationischem Tensid und den erwähnten Nebenbestandteilen vor, die nicht abgetrennt werden.

DE-37 20 332 beansprucht ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethyl-ammonium-methylsulfats durch direkte Veresterung von Triethanolamin mit Fettsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Fettsäuremethylester und anschließender Quaternisierung mit Dimethylsulfat.

Die kationischen Tenside werden allgemein zur besseren Handhabbarkeit mit bis zu 25 % Isopropanol oder anderen niederen Alkoholen oder Diolen verdünnt.

Die nach den erwähnten Herstellverfahren produzierbaren Produkte sind als Textilweichmacher mit guten ökotoxikologischen Eigenschaften anwendungstechnisch besonders interessant. In diesem Anwendungsbereich gelangen Emulsionen bestehend aus kationischen Tensiden, Dispergierhilfsmitteln, Parfüm und Farbstoff sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten in Wasser.

Das kationische Tensid liegt in Form feinstverteilter Tröpfchen vor, die nicht koaleszieren dürfen, was zu einer Auftrennung des Produktes in mehrere Phasen führen würde. Bei der Formulierung eines Wäscheweichspülers ist es somit von großer Bedeutung, die Emulsion zu stabilisieren. Der heutige Trend zu sogenannten Weichspülerkonzentraten mit 15 - 25 % Wirkstoffgehalt stellt den Formulierer vor erhebliche Viskositätsprobleme.

Trotz des hohen Gehaltes an kationischem Tensid muß die Emulsion möglichst dünnflüssig eingestellt werden, weil dadurch neben besserer Gießfähigkeit auch eine gleichmäßigere Verteilung des Wirkstoffes in der Spülflotte, verbunden mit

gesteigertem weichmachenden Effekt, erreicht wird. Zur Viskositätsverminderung werden verschiedene Dispergatoren zugesetzt.

US-3 915 867 beschreibt, daß N-Methyl-N,N-di-(β-C₁₄-C₁₈-acyloxyethyl)-N-β-hydroxyethylammonium-methylsulfat selbst-emulgierende Textilweichmacher sind und keine Emulgiermittel benötigt werden, wie z. B. nichtionische Tenside. Es werden die weichmachenden Eigenschaften einer 8%igen, d. h. verdünnten Emulsion beschrieben, ohne Viskositätsangaben. Der Wirkstoff wurde auf Basis Fettsäuremethylester hergestellt.

EP-0 040 562 offenbart 20%ige Weichspüler-konzentrate mit N-Methyl-N,N-di-(β-C₁₄-C₁₈-acy-loxyethyl)-N-β-hydroxyethyl-ammonium-methylsulfat als kationischen Wirkstoff. Als Dispergator kommen 10 bis 67 % bezogen auf kationisches Tensid nichtionische Tenside, z. B. Fettalkoholoxethylate zur Anwendung. Die Produkte weisen Viskositäten von 100 - 900 mPa*s auf und müssen vor ihrer Anwendung durch Verdünnen mit Wasser auf Viskositäten von 40 - 80 mPa*s eingestellt werden.

L. Godefroy und H. Hein, Seifen-Öle-Fette-Wachse 115, 3 (1989) setzen Dialkylammoniumester auf Basis teilhydrierten Talgs als textilweich-machende Komponente ein und erwirken durch Zusatz von 2,8 bis 3,6 % bezogen auf kationisches Tensid N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethylammoniummethylsulfat als "agent fluidifiant" zur Verflüssigung konzentrierter (16,7 - 27,8%iger) Emulsionen auf 30 - 60 mPa*s. Ohne diesen Verflüssiger hat eine 5,56%ige Emulsion bereits eine Viskosität von 60 - 80 mPa*s bei 20 °C.

DE-37 20 331 beseitigt den Nachteil hoher Viskositäten durch Kombination des Di-fettsäureesters des N-Methyl-N,N,Ntrihydroxyethylammonium-methylsulfats mit 10 bis 90 % einer zweiten kationischen Komponente, z. B. Di-Talgfettsäurealkyl-imidazolinium-methylsulfat, Distearyldimethylammoniumchlorid, N-Methyl-Ntriethoxy-N,N-bis-[2-(Talgfettamido)-ethyl]ammonium-methylsulfat, und optimal mit einem Dispergiermittel, z. B. einer Mischung von Oleylaminoxethylaten und Ölsäure. Die Zubereitung solcher Formulierungen erfordern zusätzlichen Lagerund Mischaufwand.

Diese für Textilweichmacher notwendigen Dispergatoren stellen anwendungstechnisch einen erheblichen Nachteil dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, niedrigviskose, selbstemulgierende, stabile, konzentrierte, auf Basis stickstoffhaltiger Fettsäureester enthaltende wäßrige Emulsionen herzustellen.

Niedrigviskos bedeutet in diesem Zusammenhang eine Viskosität unterhalb 100 mPa*s bei 25 *C, gemessen mit Brookfield-Viskosimeter mit

Spindel Nr. 2 bei 30 U min. Stabil in diesem Zusammenhang bedeutet, daß die Emulsion mindestens 15 % des im Titel erwähnten Wirkstoffs enthält.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß Fettsäureester des N-MethylN,N,N-trihydroxyethylammonium-methylsulfats als kationischen Wirkstoff eingesetzt werden, die im Mittel pro Stickstoffatom 1,1 bis 1,7 langkettige C₁₄-C₁₈-Acylreste aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine lagerstabile, wäßrige Emulsion des Fettsäureesters des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethyl-ammoniummethylsulfats mit Wirkstoffgehalten über 15 %, wel-

methylsulfats mit Wirkstoffgehalten über 15 %, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die quatäre Ammoniumverbindung im Mittel 1.1 bis 1.7 Fettsäurereste aufweist und die Emulsion keinen zusätzlichen Emulgator enthält und Viskositäten unter 100 mPa*s bei 25 °C aufweist.

Es wurde überraschend gefunden, daß Emulsionen dieser Wirkstoffe ohne jeglichen Einsatz eines Emulgators niedrigviskos und stabil sind, auch dann, wenn das Erscheinungsbild der wäßrigen Emulsionen durch Zusatz von Parfüm und Farbstoff veredelt wird.

Als kationische Wirkstoffe finden Produkte Anwendung, die durch Estersynthese aus Triethanolamin und C-1-C-3-Fettsäure im Molverhältnis 1:1,1 bis 1:1,7 und anschließende Quaternisierung hergestellt werden. In Beispiel 1 ist die Synthese eines Talgfettsäureesters des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethyl-ammonium-methylsulfats mit durchschnittlich 1,4 Estergruppen pro Molekül beschrieben, die nach Abwandlung der Stoffmengen auch für die Herstellung der übrigen erwähnten Ester Gültigkeit hat. Zweckmäßigerweise kann der Wirkstoff mit bis zu 30 % Isopropanol zu einer besser handhabbaren Handelsform verdünnt werden.

Besonders bevorzugt sind kationische Wirkstoffe mit Cha-Cha-Fettsaureresten, ganz besonders bevorzugte Produkte, die auf Basis Stearinsäure, Talgfettsäure oder teilgehärteten Talgfettsäuren hergestellt werden.

Weiterhin besonders bevorzugt sind kationische Wirkstoffe mit 1,4 bis 1,6 Fettsäureresten pro Stickstoffatom

Der Wirkstoff kann mittels üblicher mechanischer Einarbeitungsmethoden in mit Kalziumchlorid gehärtetes Wasser eingearbeitet werden. Bevorzugt wird zur Herstellung der Emulsion ein wirksames Rührwerk, z. B. Ultra-Turrax-Rührer, eingesetzt.

Bevorzugt werden Emulsionen mit mindestens 15% iger Wirkstoffkonzentration, besonders bevorzugt werden 15 - 25% ige Wirkstoffkonzentrationen eingestellt. In dem Wasser wird eine Kalziumchlorid-Konzentration von 0,1 bis 2 %, bevorzugt 0,3 bis 1 %, eingestellt. Der Emulsion kann

zur Veredelung Parfüm und Farbstoff zugefügt werden.

Der Herstellvorgang ist in den Beispielen 2 ff. beschrieben. Er ist auf ähnliche Präperationen abzuwandeln. Vergleichsbeispiel 5 und 6 zeigen, daß kationische Wirkstoffe des Alkylammoniumester-Typs mit mehr als 1,7 Estergruppen pro Stickstoffatom als 20%ige Emulsion schon nach 1 Tag Lagerdauer koaleszieren. während die mit 1,1 bis 1,7 Estergruppen pro Stickstoffatom sowohl bei 20 °C als auch bei 40 °C nach 21 Tagen Lagerdauer noch stabil sind und niedrige Viskositäten aufweisen. Die bei 20 °C gelagerten Produkte Zeigen Viskositäten von 15 bis 35 mPa*s bei 25 °C Meßtemperatur. Auch bei 40 °C Lagertemperatur bleiben die Viskositäten im Bereich zwischen 25 und 75 mPa*s sehr niedrig.

Insbesondere Emulsionen auf Basis Fettsäureester des N-Methyl-N.N.N-trihydroxyethyl-ammonium-methylsulfats mit 1,4 bis 1,6 Talgfettsäureresten sind als Wäscheweichspülmittel geeignet.

Vorteile der erfindungsgemäßen Emulsionen sind:

- Emulsionen der Titelverbindung k\u00f6nnen ohne Emulgatorenzusatz hergestellt werden.
- Die Emulsionen weisen sehr niedrige Viskositäten und sehr gute Stabilität auf.
- Ein Zusatz anderer Kationentenside ist nicht notwendig.
- Die Emulsionen sind als Wäscheweichspüler einsetzbar (Beispiel 7),

Beispiel 1

35

Herstellung von Fettsäureester des N-Methyl-N.N,N-trihydroxyethylammonium-methylsulfats mit im Mittel 1,4 Talgfettsäureresten pro Molekül.

In einer 2 I-Rührapparatur mit Tropftrichter, Destillationsaufsatz und Stickstoffbegasung werden 756 g Talgfettsäure und 6,3 g Talgfettsäuremethylester vorgelegt und 15 min. lang gerührt. Sodann werden 298 g Triethanolamin hinzugefügt und das Reaktionsgemisch unter Durchperlen von Stickstoff solange auf 195 °C erhitzt, bis die Säurezahl unter 5 ng KOH g gefallen ist (ca. 3 Std.). Während der Reaktion wird das Reaktionswasser abdestilliert. Der Ansatz wird auf 90 °C abgekühlt, mit Isopropanol auf 85 % verdünnt, auf 60 °C abgekühlt und gegebenenfalls mit 2,5 % 30% igem Wasserstoffperoxid gebleicht. Vor dem Abfüllen wird mit Dräger-Röhrchen auf Dimethylsulfat in der Gasphase geprüft. Der Wert soll unterhalb 0,005 ppm liegen.

Beispiel 2

Herstellung eines Fettsäureesters des N-

55

15

30

40

45

50

55

Methyl-N,N,N-trihydroxyethylammoniummethylsulfats mit 1,1 Talgfettsäureresten enthaltenden Emulsion.

In einer Produktvorlage mit Produktumwälzung, die durch eine Homogenisierkammer mit Ultra-Turrax-Homogenisator führt werden 250 g Trinkwasser (12 °dH), 2,5 g Kalziumchloridlösung 25%ig und 5 g Parfüm vorgelegt und bei Raumtemperatur emulgiert. Bei weiter laufendem Homogenisator wird eine auf 50 °C erwärmte Schmelze von 132,1 g kationischem Tensid 85%ig in Isopropanol (112,3 g Wirkstoff) innerhalb ca 1 min. hinzugefügt. Gleichzeitig wird mit einer Mischung aus 98 g Wasser und 7,5 g Kalziumchloridlösung 25%ig verdüngt.

In die dünnflüssige Emulsion werden schließlich noch 5 g Farbstoff (Luconylblau) eingemischt. Man erhält 500 g Emulsion mit 20 % kationischem Wirkstoffgehalt mit einer Viskosität von 30 mPa*s (25 °C).

Nach 21tägiger Lagerung bei 20 °C beträgt die Viskosität 35 mPa*s und bei 40 °C 75 mPa*s.

Beispiel 3

Es wird eine Emulsion analog Beispiel 2 hergestellt mit dem Unterschied, daß ein kationischer Wirkstoff mit im Mittel 1,4 Talgfettsäureresten pro Molekül eingesetzt wird. Man erhält eine Emulsion der Viskosität 15 mPa*s (25 °C). Nach 21tägiger Lagerung bei 20 °C beträgt die Viskosität 15 mPa*s und bei 40 °C 25 mPa*s.

Beispiel 4

Es wird eine Emulsion analog Beispiel 2 hergestellt mit dem Unterschied, daß ein kationischer Wirkstoff mit im Mittel 1,6 Talgfettsäureresten pro Molekül eingesetzt wird. Man erhält eine Emulsion der Viskosität 30 mPa*s (25 °C). Nach 21tägiger Lagerung bei 20 °C beträgt die Viskosität 35 mPa*s und bei 40 °C 35 mPa*s.

Beispiel 5

Es wird eine Emulsion analog Beispiel 2 hergestellt mit dem Unterschied, daß ein kationischer Wirkstoff mit im Mittel 1,8 Talgfettsäureresten pro Molekül eingesetzt wird. Man erhält eine Emulsion, die schon nach einem Tag koalesziert.

Beispiel 6

Es wird eine Emulsion analog Beispiel 2 hergestellt mit dem Unterschied, daß ein kationischer Wirkstoff mit im Mittel 2,0 Talgfettsäureresten pro Molekül eingesetzt wird. Man erhält eine Emulsion, die schon nach einem Tag koalesziert.

Beispiel 7

Jeweils zwei weiße Baumwoll-Frotteehandtücher werden zusammen mit 4 kg Baumwoll-Ballastgewebe bei 95 °C zusammen in einer Haushaltswaschmaschine mit einem phosphatfreien Vollwaschmittel gewaschen und anschließend mit einer 27 g Emulsion nach Beispiel 3 weichgespült. Nach dem Trocknen wurde der Weichgriff sensorisch im Vergleich zu nicht weichgespülten und mit einem Markenprodukt weichgespülten Handtüchern als gut bewertet.

Patentansprüche

- Lagerstabile, wäßrige Emulsion des Fettsäureesters des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethylammonium-methylsulfats mit Wirkstoffgehalten über 15 %,
- dadurch gekennzeichnet,
 daß die quatäre Ammoniumverbindung im Mittel 1,1 bis 1,7 Fettsäurereste aufweist und die
 Emulsion keinen zusätzlichen Emulgator enthält und Viskositäten unter 100 mPa*s bei 25
 C aufweist.
 - Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffgehalte bei 15 - 25 % liegen.
 - Emulsionen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskositäten unter 50 mPas*s liegen.
- 4. Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß teilgehärtete und/oder gehärtete Talgfettund/oder Stearinsäureester als Fettsäureester verwendet werden.
 - 5. Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion Parfüm und/oder Farbstoff zur Veredelung enthält.
 - Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion 0,1 - 2 % Kalziumchlorid bezogen auf ihren Wassergehalt enthält.
 - Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion 0,3 - 1 % Kalziumchlorid bezogen auf ihren Wassergehalt enthält.
 - Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in die Emulsion durch Dirketveresterung

4

aus Fettsäuren, Triethanolamin und katalytischen Mengen Fettsäuremethylester und anschließend Quaternisierung gewonnene kationische Tenside eingesetzt werden.

9. Verwendung der Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 11 als Wäscheweichspülmittel

-35





Europäisches Patentamt **European Patent Office** Office européen des brevets



○ Veröffentlichungsnummer: 0 498 050 A3

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

2 Anmeldenummer: 91119603.8

(5) Int. Cl.5 B01F 17/18, C11D 1/62

22 Anmeldetag: 16.11.91

Priorität: 17.01.91 DE 4101251

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.08.92 Patentblatt 92/33

(94) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE ES FR GB IT LI NL

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 26.08.92 Patentblatt 92/35 Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20 W-4370 Marl 1(DE)

Erfinder: Lüders, Harald, Dr. Frankensteiner Strasse 58 a W-6100 Darmstadt-Eberstadt(DE) Erfinder: Kosswig, Kurt, Dr. **Hoechster Strasse 10** W-4370 Marl(DE) Erfinder: Steinhardt, Hauke

Horsthauserstrasse 3 W-4690 Herne 1(DE)

Fettsäureester des N-Methyl-N,N,N,-trihydroxyethyl-ammonium-methylsulfat enthaltende wässrige Emulsionen.

Wäßrige Emulsion, die Fettsäureester des N-Methyl-N.N,N-trihydroxyethyl-ammoniummethylsulfates als kationische Tenside enthalten. eignen sich als Wäscheweichspülmittel. Diese Textilweichmacheremulsionen sind aber mit dem Nachteil behaftet, daß hochkonzentrierte Emulsionen nur mittels Dispergatoren handhabbar sind. Es wird daher eine lagerstabile, wäßrige Emulsion des Fettsäureesters des N-Methyl-N,N,N-trihydroxyethyl-ammoniu m-methylsulfates vorgeschlagen, die bei Viskositäten unter 100 mPa*s bei 25 °C eine Wirkstoffkonzentration von mehr als 15 % aufweist; diese Emulsion ist ohne zusätzlichen Emulgator anwendbar.

Die erfindungsgemäße Emulsion weist quatäre Ammoniumverbindungen mit im Mittel 1,1 bis 1,7 Fettsäurereste auf.

EP 91 11 9603

	EINSCHLÄGIG			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokume der maßgeblic	nts mit Angabe, soweit erforderlich, hen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	SEIFEN- ÖLE- FETTE- Nr. 1, 19. Januar 1 AUGSBURG, DE; L. GO kationische Tenside Textilweichmacher" * Seite 4, linke Sp Seite 6, rechte Spa Seite 7, rechte Spa Seite 8, rechte Spa	989, Seiten 3-8; DEFROY et al.: "Neue für konzentrierte alte, Zeile 63 - lte, letzte Zeile; lte, Zeile 3 v.u	1-9	B 01 F 17/18 C 11 D 1/62
Y	EP-A-O 295 385 (HÜ * Insgesamt * & DE- AG) (Kat. D)	LS AG) A-3 720 332 (HÜLS	1-5,8,9	
D,Y	US-A-3 915 867 (H. * Insgesamt *	H. KANG et al.)	1-5,9	
Y	EP-A-O 295 386 (HÜ * Insgesamt * & DE- AG) (Kat. D)	LS AG) A-3 720 331 (HÜLS	1,2,4-9	
Y	EP-A-O 284 036 (HO * Insgesamt * & DE- AG) (Kat. D)	ECHST AG) A-3 710 064 (HOECHST	1,4,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 11 D
P,Y	WO-A-9 101 295 (HE * Insgesamt; insbes 1,10-14 *		1-4,8,9	
D,Y	EP-A-O 040 562 (LE ASSOCIES S.A.) * Insgesamt *	SIEUR COTELLE &	1,2,5,9	
A			4,8	
Y	DD-A- 230 711 (VE * Insgesamt * 	B DOMAL STADTILM)	1-3,5,9	
Der ve	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt		
DI	Recherchenort EN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 25-05-1992	FIS	CHER W.H.F.

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur

- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Gr E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

ED 01 11 0603

	EINSCHLA	GIGE DOKUMENTE			
tegorie		kuments mit Angabe, soweit e geblichen Teile	rforderlich, Be	trifft spruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	CO.) * Seite 1. Zeile	(THE PROCTER & GAM 5 - Seite 2, Zei 40-53; Beispiel	le 37;		
			:		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL5)
Dor	priegende Decharchanhanish	wurde für alle Patentansprücl	he entellt		
	Recherchenort	Abschinddatum d		<u>:</u>	Pr tif er
Dŧ	EN HAAG	25-05-19	1	FISCH	ER WIH
X : von Y : von	KATEGORIE DER GENANNI besonderer Bedeutung allein b besonderer Bedeutung in Verbi leren Veroffentlichung derselber	E: strachtet ndung mit einer D:	der Erfindung zugrunde alteres Patentdokument nach dem Anmeldedatu in der Anmeldung ange aus andern Grunden an	das jedoch n veroffentli Uhrtes Doku	erst am oder cht worden ist iment

FPO FORM 1503 03.82 (PO403)

)